

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00295988

PRODUCTION OF CATION EXCHANGE MEMBRANE

PUB. NO.: 53-097988 A]
PUBLISHED: August 26, 1978 (19780826)
INVENTOR(s): TAKAHASHI KENJI
KIYOTA TORU
ASAUMI SHUNICHI
SHIMIZU AKIHIKO
APPLICANT(s): TOYO SODA MFG CO LTD [000330] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 52-012073 [JP 7712073]
FILED: February 08, 1977 (19770208)
INTL CLASS: [2] C08J-005/22; C08J-007/16; C25B-001/46; C25B-013/08
JAPIO CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 13.1 (INORGANIC
CHEMISTRY -- Processing Operations); 13.2 (INORGANIC
CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY --
High Polymer Molecular Compounds)
JOURNAL: Section: C, Section No. 26, Vol. 02, No. 131, Pg. 2798,
October 31, 1978 (19781031)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a cation exchange membrane with low membrane resistance and excellent cation selective permeability by sufficiently swelling a fluorocarbon polymer membrane with an organic solvent; removing the solvent and/or heat treating the swollen membrane; and then polymerizing the membrane with a vinyl monomer having a lactone ring.

公開特許公報

昭53—97988

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)8月26日
 C 08 J 5/22 // 13(9) F 131 7003—4A
 C 08 J 7/16 26(3) F 2 6779—45 発明の数 1
 C 25 B 1/46 13(7) D 14 7268—4A 審査請求 未請求
 C 25 B 13/08 15 F 212.121 7268—4A

(全 5 頁)

④陽イオン交換膜製造の方法

①特 願 昭52—12073

②出 願 昭52(1977)2月8日

⑦発 明 者 高橋堅二

新南陽市大字富田4560番地

同

清田徹

⑦発 明 者 浅海俊一

新南陽市大字富田4560番地

同

清水明彦

新南陽市大字富田4560番地

⑧出 願 人 東洋曹達工業株式会社

新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1. 発明の名称

陽イオン交換膜製造の方法

2. 特許請求の範囲

1. 有機溶媒で十分に膨潤させたのち、該溶媒を除去および／または加熱処理したスルホン酸基を結合しているフルオロカーボン重合体陽イオン交換膜にラクトン環を持つビニル単量体、又はラクトン環を形成しうるジオレフィン単量体を、必要に応じて架橋剤、重合開始剤とともに含浸し、重合することを特徴とする陽イオン交換膜製造の方法。
2. 陽イオン交換膜が非架橋型均質陽イオン交換膜である特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 有機溶媒による陽イオン交換膜の膨潤、該溶媒の除去処理および／または加熱処理を該陽イオン交換膜中に含まれる陽イオン交換基が遊離酸基の状態で行なうことを特徴とする

特許請求の範囲第1または2項記載の方法。

4. 有機溶媒による陽イオン交換膜の膨潤、該溶媒の除去処理および／または加熱処理を該陽イオン交換膜中に含まれる陽イオン1価金属塩、あるいはアンモニウム塩の状態で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1または2項記載の方法。

5. 有機溶媒として水に対する溶解度が室温において0.1 g / 100 g H₂Oであるものを使用することを特徴とする特許請求の範囲第1、2、3または第4項記載の方法。

6. 重合を熱重合、またはラジカル開始剤重合で行なう特許請求の範囲第1、2、3、4または第5項記載の方法。

7. 加熱処理を40°～150℃の範囲で行なう特許請求の範囲第1、2、3、4、5または第6項記載の方法。

BEST AVAILABLE COPY

3. 発明の詳細な説明

本発明は、優れた陽イオン選択透過性を有し、

かつ耐薬品性、耐熱性ならびに機械的強度をかね備えた膜抵抗の小さな陽イオン交換膜製造の方法に関し、特にアルカリ金属ハロゲン化物の電解用隔膜として好適な陽イオン交換膜製造の方法に関するものである。

陽イオン交換膜は、その陽イオン選択透過性を利用して種々の工業的応用がなされている。例えば、電気透析用隔膜として陰イオン交換膜あるいは中性隔膜と組み合わせて用いることによつて食塩製造のための海水濃縮、淡水製造のためのかん水や海水の脱塩、メッキ廃液からの有用金属塩の回収、下水の高次処理、有機酸の濃縮回収、糖類の精製などに用いられ、電極反応用隔膜としては燃料電池用、アクリロニトリルからアジポニトリルへの二量化など多くの用途に利用されている。

陽イオン交換膜のこれらの用途への応用にあつては種々の特性を具備することが要求されるが、それらのうち最も重要視されるものは特殊な場合を除けば、陽イオン選択透過性と耐久性である。

イオン交換膜の出現以来、イオン選択透過性お

よび耐久性の向上には多くの努力が払われ、その結果陽イオン交換膜についてはスルホン酸基を有するステレンージビニルベンゼン系重合体を原型として膜が開発され多くの場合に満足すべき選択透過性と耐久性を備えたものが供給されている。

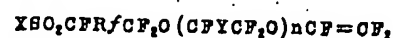
しかし、イオン交換膜の使用される条件は、排水、排液処理、あるいは食塩電解への応用などにみられるようにますます苛酷になる傾向にあり、膜の耐久性の一層の向上が要求されている。また選択透過性についても従来の陽イオン交換膜では充分優れたものはなく、多くの陰イオン透過については良好な阻止性を示すが、水酸イオンを含む電解質水溶液では陽イオン輸率は著しく低下する。これは水溶液中では水酸イオンの易動度が他の陰イオンに比べて著しく大きく、水酸イオンの膜透過を十分に阻止し得ないことによるものであるが、このことは水酸イオンを含む条件下で陽イオン交換膜を使用する場合、例えば食塩電解用隔膜として用いる場合には電流効率の低下をもたらすので重大な問題である。

本発明者らは、耐久性、陽イオン選択透過性に関する要求を満足させ、かつ膜抵抗の小さな陽イオン交換膜の開発について鋭意研究を行ない、スルホン酸基を結合しているフルオロカーボン重合体膜を有機溶媒で十分に膨潤させたのち該膜から該溶媒を除去および／または加熱処理したのち、ラクトン環をもつビニル単量体、またはラクトン環を形成しうるジオレフィン単量体を、必要に応じて架橋剤、重合開始剤とともに含浸し重合することによつて小さな膜抵抗、すぐれた陽イオン選択透過性を有し、かつ耐久性、機械的強度のすぐれた陽イオン交換膜を発明するに至つたものである。

フルオロカーボン重合体膜中に、単にラクトン環を有するモノマーを導入したり、単にラクトン環を形成しうるモノマーを導入するのみの場合とは異なつて、本発明では陽イオン輸率は、ラクトンモノマーを含浸導入した場合と同程度の上昇を実現し、しかも膜抵抗はよりいづそり低下させることを可能にした。

すなわち本発明においては、フルオロカーボン重合体膜を有機溶媒で十分に膨潤させたのち、該溶媒を除去および／または該膜を加熱処理することが必須の要件であり、この点が本発明の大きな特徴であり、単にラクトンモノマーを含浸させる方法とは、その効果は大きく異なる。

本発明の陽イオン交換膜の母体膜となるスルホン酸基を含むフルオロカーボン重合体としては、加水分解によつてスルホン酸基になりうる基を結合しているフルオロカーボン単量体を単独あるいは共重合可能な他の単量体とともにラジカル重合したものを膜状に成形し、さらに加水分解することによつて得ることができる。スルホン酸基を含むこのようなフルオロカーボン重合体膜としては、種々の構造のものが使用可能であるが、例えばパーフルオロカーボンスルホンフルオリドの一般式



(式中XはOH、フッ素またはOZでZは第4級アンモニウムラジカル、Rfはフッ素または1～10個

(7)

の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基、Yはフッ素またはトリフルオロメチル基、nは1ないし3の整数である)によつて示される単量体とフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、二フッ化エチレン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、クロトリフルオロエチレン、六フッ化プロピレン、パーフルオロプロピレン、パーフルオロブタジエンなどの含フッ素モノマーとの共重合体膜をあげることができ、これをさらに加水分解して得られる非架橋型均質フルオロスルホン酸型陽イオン交換膜は、直鎖状のポリマー構造をもつため、種々のモノマーや溶媒中で比較的良好に膨潤するので本発明の膜製造に特に好適である。またこのフルオロカーボン重合体膜は、必要によりテフロン繊維などで補強されたものであつてもよい。

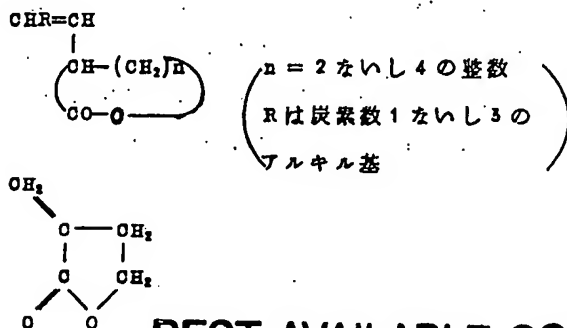
これらの陽イオン交換膜を有機溶媒で十分に膨潤させたのち、該溶媒を除去するか、または該膜を加熱処理する場合の交換基は遊離酸の状態であつてもよく、あるいは1価金属塩、アンモニウム塩の形であつてもよい。

(9)

加熱処理温度は40℃ないし150℃の範囲であるが、好ましくは70℃ないし110℃の範囲である。

加熱時間は使用する膜の種類によつて異なるが5分ないし30時間の範囲である。好ましくは5時間ないし25時間である。

続いてラクトン環の導入は、ラクトン環を有するビニル単量体、またはラクトン環を形成しうるジオレフィン単量体をフルオロスルホン酸型陽イオン交換膜に含浸せしめたのち重合すればよい。ラクトン環を有するビニル単量体としては、例えば



本発明の実施にあつて使用される有機溶媒としては、被処理膜を膨潤させるものであつて水に対する溶解度が室温で0.1g/100g H₂O以上であるものであればよいが、膜を速やかに膨潤させ、かつ処理後簡単に膜中から除去できるものがより好ましい。

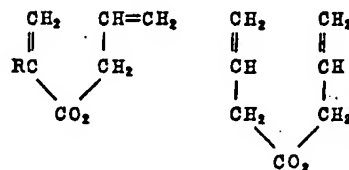
このような溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族1価アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、エチルエーテル、プロピルエーテル等のエーテル類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテルおよびクロロホルム等をあげることができる。これらの溶媒はもちろん組合せて用いてもよく、水や電解質が共存していてもよい。

本発明の陽イオン交換膜の処理方法は、上記のようにして有機溶媒で膨潤させたのち、該溶媒を減圧下で除去するか、または加熱すればよい。加熱は、有機溶媒で膨潤した膜をガラス板、テフロン板、スチレン板等の平滑板にはさみ、行なふ。

10

をあげることができ、

ラクトン環を形成しうるジオレフィン単量体としては、例えば



(Rは水素、またはメチル基)

をあげることができる。

上記のような単量体を単独で含浸して重合しただけでは重合体が系外に溶け出す可能性のある場合には、架橋剤を添加すればよい。架橋剤としては、ジビニルベンゼンあるいは、ブタジエン等のジオレフィン系単量体の他に



(ただしnは1ないし3の整数である。)の如きフッ素系ジオレフィンなどを用いることができる。

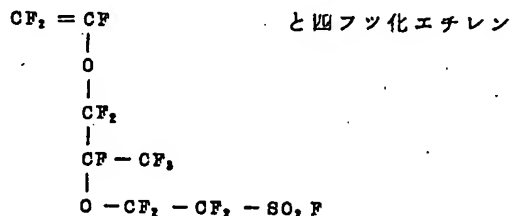
ラクトン環を含む、またはラクトン環を形成しうる上記のようなモノマーと架橋剤との溶液を作成し、ラジカル開始剤として例えば過酸化ベンゾ

イルをさらに添加したのちスルホン酸基またはスルホン酸基になりうる基を結合しているフルオロカーボン重合体のフィルムを浸漬する温度は、
 -10℃ないし100℃の範囲であるが、好ましくは20℃ないし60℃の範囲である。浸漬時間は5分ないし50時間である。次に上記のように浸漬したフィルムを重合するのであるがその場合の温度は60℃ないし200℃の範囲である。好ましくは80℃ないし150℃の範囲である。時間は、1時間ないし50時間である。なお浸漬する溶液の溶媒としてメタノール、エタノールのよ
 うなアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルのような脂肪族エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのような環状エーテル類を必要に応じて用いることができる。膜に浸漬させた単量体を重合する方法として上記のラジカル開始剤を用いる重合の他に熱重合でも行なうこともできる。

以下、実施例でもつて本発明を具体的に説明するが本発明を限定するものではない。

04

実施例 1



を常法に従つて共重合し、成型し、加水分解してスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体膜を作成した。この膜の交換容量は0.91 meq/g・乾燥樹脂であつた。この膜の膜抵抗は2.0 Ωcm、陽イオン輸率は82%であつた。この原膜をエタノール中に室温で一昼夜浸漬させたのち、膜を取り出しガラス板にはさみ85℃で24時間加熱した。処理した原膜をβ-ビニルγ-ブチロラクトン30部、ジビニルベンゼン2部、ジエチルエーテル68部からなる均一な溶液に、25℃で4時間浸漬したのち膜を取り出し、表面をきれいにふきとりガラス板にはさみ、90℃で25時間加熱重合させた。このようにして得られた陽イオン交換膜の膜抵抗は2.2 Ωcm、陽イ

なお、膜の輸率は0.5N NaOHと2.5N NaOHの間で発生する膜電位をネルンストの式に適用して求めた。

膜抵抗は2.0% NaOH 中で25℃で10000 Ω/gの交流ブリッジ法で測定した。

04

オン輸率は94%であつた。エタノール浸漬をせず、単に含浸のみを同様にほどこしただけの膜では2.6 Ωcmの膜抵抗、陽イオン輸率は94%であつた。

実施例 2

実施例1で使用した原膜を実施例1と同様の方法で処理した。処理した原膜をアクリル酸アリル15部、1-クロルブタジエン0.5部、ジエチルエーテル84.5部からなる均一な溶液中に25℃で6時間浸漬した。その後実施例1と同様の処理をほどこすことによつて陽イオン交換膜を得た。この膜の膜抵抗は2.3 Ωcm、陽イオン輸率は94%であつた。エタノール浸漬をせず、単に含浸のみを同様にほどこしただけの膜では膜抵抗2.8 Ωcm、陽イオン輸率は95%であつた。

BEST AVAILABLE COPY

実施例 3

実施例1で使用した原膜を実施例1と同様の方法で処理した。処理した原膜をβ-ビニルγ-

ブチロラクトン 2.5 部, 1-クロルブタジエン 1 部, ジエチルエーテル 7.4 部からなる均一な溶液に過酸ベンゾイル 0.3 部を添加した液に 25℃ で 6 時間浸漬した後、膜を取り出し、表面をきれいにふきとり、ガラス板にはさみ 80℃ で 20 時間重合した。得られた陽イオン交換膜の膜抵抗は $2.4 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 96% であった。エタノール浸漬をせず、単に含浸のみを同様にほどこしただけの膜では、膜抵抗 $2.8 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 96% であった。

実施例 4

陽イオン交換膜 (Dupont 社製, 商品名 Nafion 315) をメタノール中に室温下で一昼夜浸漬させたのち、膜を取り出し、ガラス板にはさみ 80℃ で 24 時間加熱した。処理した原膜を β -ビニル- γ -ブチロラクトン 2.5 部, 1-クロルブタジエン 1 部, ジエチルエーテル 7.4 部からなる均一な溶液の中に 30℃ で 6 時間浸漬した。その後実施例 1 と同様の処理をほどこすことによつて陽イ

オン交換膜を得た。この膜の膜抵抗は $4.2 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 95.0% であった。メタノール浸漬をせずに単に含浸のみを同様にほどこしただけの膜では、膜抵抗は $4.8 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 95.5% であった。Nafion[®] 315 の膜抵抗は $5.6 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 90% であった。

実施例 5

実施例 4 で使用した Nafion[®] 315 をメタノール中に室温下で一昼夜浸漬させたのち、膜を取りだし、ガラス板にはさみ、80℃ で 24 時間加熱した。処理した原膜をアクリル酸アリル 1.5 部, ジビニルベンゼン 2 部, ジエチルエーテル 8.3 部からなる均一な溶液の中に 30℃ で 5 時間浸漬した。その後実施例 1 と同様の処理をほどこすことによつて陽イオン交換膜を得た。この膜の膜抵抗は $4.5 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 97% であった。メタノール浸漬をせずに単に含浸のみを同様にほどこしただけの膜では、膜抵抗は $5.0 \Omega \text{cm}$ 、陽イオン輸率は 97% であった。

手 続 補 正 書

昭和 52 年 12 月 8 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和 52 年特許願第 12073 号

2. 発明の名称

陽イオン交換膜製造の方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県新南陽市大字富田 4560 番地

名称 (330) 東洋曹達工業株式会社

代表者 青木 周吉

(連絡先) 〒102 東京都港区赤坂 1 丁目 7 番 7 号 (東曹ビル)

東洋曹達工業株式会社 特許情報部

電話番号 (585) 3311

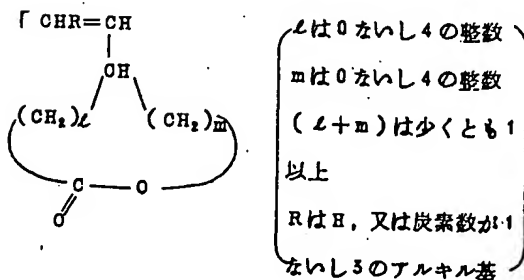
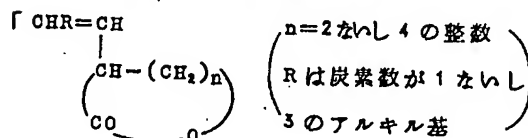
4. 補正命令の日付 自発

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第 9 頁記載の構造式



と訂正する。

BEST AVAILABLE COPY